

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-052574

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.CI.

G03F 7/038
C08K 5/00
C08L 65/00
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 09-211096

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 06.08.1997

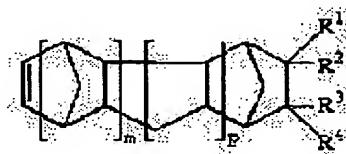
(72)Inventor : OGASAWARA SHOJI
NISHIMURA ISAO
ENDO MASAYUKI

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a radiation sensitive resin composition capable of forming a thin sheet pattern superior in insulation power and flatness and heat resistance and low in dielectric constant by containing an alkali-soluble cyclic polyolefin resin and a cross-linking agent.

SOLUTION: This resin composition contains the alkali-soluble cyclic polyolefin resin and the cross-linking agent having, preferably, at least 2-CH₂OR₁ groups in the molecule, and a radiation sensitive acid generator. R₁ is an H atom or a preferable 1-6C alkyl group. The cyclic polyolefin resin is embodied, for example, by the hydrolyzate of a ring-opening (co) polymer of a monomer represented by the formula in which each of R₁ and R₃ is an H atom or a hydrocarbon group; each of R₂-R₄ is an H atom or a hydrocarbon group or a polar group except a hydrocarbon group; and each of (m) and (p) is an integer of 0-3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-52574

(43)公開日 平成11年(1999)2月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 03 F 7/038	6 0 1	G 03 F 7/038 6 0 1
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00
C 08 L 65/00		C 08 L 65/00
G 03 F 7/004	5 0 1	G 03 F 7/004 5 0 1
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平9-211096	(71)出願人 000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成9年(1997)8月6日	(72)発明者 小笠原 昭二 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者 西村 功 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者 遠藤 昌之 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74)代理人 弁理士 大島 正孝

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性などの諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 [A] アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂

[B] 下記式(1) :

$-\text{CH}_2\text{OR}^1$ (1)

[式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基である] で示される基を分子内に有する架橋剤、および

[C] 感放射線性酸発生剤

を含有する感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂

[B] 下記式(1) :



[式中、R¹は水素原子またはアルキル基である] で示される基を分子内に有する架橋剤、および

[C] 感放射線性酸発生剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、電子部品に用いられる保護膜等を形成するための材料、または層間絶縁膜、特に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の層間絶縁膜を形成するための材料として好適な低誘電性の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための絶縁膜等が設けられている。また、薄膜トランジスタ(以下、「TFT」と記す。)型液晶表示素子や集積回路素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。

【0003】 しかし、従来知られている電子部品用の熱硬化型絶縁膜形成用の材料を用いて例えば層間絶縁膜を形成する場合には、必要とするパターン形状の層間絶縁膜を得るために工程数が多くしかも十分な平坦性を有する層間絶縁膜が得られないという問題があるため、パターンング可能な感光性絶縁膜形成材料の開発が求められてきた。また、近年、配線やデバイスの高密度化にともない、これらの材料に低誘電性が求められるようになってきた。

【0004】

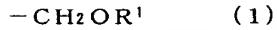
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、感光性、感光後のアルカリ水溶液による現像性、得られる膜の耐熱性、耐溶剤性および透明性を良好に維持しつつ、得られる膜の低誘電化を図るという困難な問題を克服して、上記の如き本発明の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0005】

【発明を解決するための手段】 本発明によれば、本発明

の上記目的および利点は、[A] アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂

[B] 下記式(1) :



[式中、R¹は水素原子またはアルキル基である] で示される基を分子内に有する架橋剤、および

[C] 感放射線性酸発生剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

10 【0006】 以下、まず本発明に係る感放射線性樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。なお、本発明で「放射線」という語は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム線等を含む概念で用いられる。

【0007】 本発明に用いられるアルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂としては、次のような重合体の加水分解物を挙げることができる。

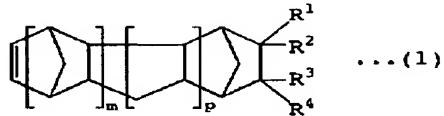
①下記式(1)で表される単量体(以下、特定単量体といふ)の開環(共)重合体、

20 ②特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体、
③前記開環(共)重合体の水素添加重合体、

<特定単量体>

【0008】

【化1】



30 【0009】 式中、R¹およびR³は、互いに独立に水素原子または炭化水素基であり、R²およびR⁴は、互いに独立に水素原子、炭化水素基または炭化水素基以外の極性基であり、mは0～3の整数であり、そしてpは0～3の整数である。但し、R²およびR⁴の少なくとも1つは炭化水素以外の極性基である。

【0010】 上記式(1)で表される特定単量体のうち、好ましいのは、式中、R¹およびR³は、互いに独立に水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、R²およびR⁴の少なくとも一つは炭化水素基以外の極性基であり、mは0～3の整数であり、そしてpは0～3の整数であるものである。好ましくはm+pが0～4、特に好ましくは0～2、就中、1のものである。特定単量体のうち、極性基が特に式 $-\text{CH}_2\text{O R}$ で表される特定の極性基である特定単量体は、得られる感放射線性樹脂組成物の感度が特に良好となり好ましい。上記の特定の極性基を示すにおいて、Rは炭素数1～12の炭化水素基、好ましくはアルキル基である。また、nは通常、0～5である。

【0011】 上記式(1)で表わされる特定単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられる。5-ア

セトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-アセトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン。これらのうち、感度、誘電率のバランスが良い感放射線性樹脂組成物を与える8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセンが特に好ましい。

【0012】<共重合性単量体>アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂としては、上記の特定単量体を単独で開環重合させた単独重合体でもよいが、当該特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させた共重合体でもよい。この場合に使用される共重合性単量体としては、未置換のシクロオレフィンあるいは炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子で置換されたシクロオレフィンが好ましく用いられる。これらのうち、シクロオレフィン部分の炭素数が4~20のものが好ましく、5~21のものがより好ましい。また、シクロオレフィン部分はモノー、ビー、トリー、テトラー、ペンターまたはヘキサーサイクロ体であるものが好ましい。

【0013】かかる共重合性単量体の具体例としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] -8-デセン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.13}] -4-ペンタデセン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ペンタデセン、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}] -3

ーウンデセン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、エチルテトラシクロドデセン、6-エチリデン-2-テトラシクロドデセン、トリメタノオクタヒドロナフタレン、ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ヘキサデセン、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3.6}. 1^{10.17}. 1^{12.15}. 0^{2.7}. 0^{11.16}] -4-エイコセン、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ヘンエイコセン、
【0014】5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ペンタフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5-ビス(トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ビス(トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリス(フルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6, 6-テトラキス(トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-ジフルオロ-6, 6-ビス(トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリフルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス(トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-iso-プロピル-6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
【0015】8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1

2.5. 1^{7.10}] - 3-ドデセン、8-フルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8-ジフルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,9-ジフルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8,9-トリフルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8,9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8,9,9-テトラフルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8,9,9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8-ジフルオロ-9,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,9-ジフルオロ-8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8,9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8,9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,8,9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロiso-ブロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8-クロロ-8,9,9-トリフルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、8,9-ジクロロ-8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5.17.10}] - 3-ドデセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] - 3-デセン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等を挙げることができる。

【0016】さらにポリブタジエン、ポリイソブレン、ステレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネン等の主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不飽和炭化水素系ポリマー等も、ここに云う共重合性単量体として使用することができる。この

場合、共重合体は、かかるポリマーの存在下に特定単量体を開環重合させることにより製造される。

【0017】〈不飽和二重結合含有化合物〉飽和共重合体である環状オレフィン系重合体を得るために、前記特定単量体と共に使用される不飽和二重結合含有化合物としては、炭素数2~12、好ましくは2~8のオレフィン系化合物が用いられる。かかる化合物としては、例えればエチレン、プロピレンおよびブテンを挙げることができる。

10 【0018】<重合触媒>本発明において、アルカリ可溶性環状ポリオレフィン化合物である上記開環(共)重合体①および開環共重合体②を製造する際の開環重合反応はメタセシス触媒の存在下に行われる。このメタセシス触媒は、(a) W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表IA族元素(例えはLi、Na、K等)、IIA族元素(例えはMg、Ca等)、IIB族元素(例えはZn、Cd、Hg等)、IIIA族元素(例えはB、Al等)、IVA族元素(例えはSi、Sn、Pb等)あるいはIVB族元素(例えはTi、Zr等)を含有し且つ少なくとも1つの当該元素-炭素結合および/または当該元素-水素結合を有する化合物との組合せからなる触媒である。またこの場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤(c)を含有するものであってもよい。

(a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、WC₁₆、MoC₁₅、ReOC₁₃等特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

(b) 成分の具体例としては、n-C₄H₉Li、(C₂H₅)₃Al、(C₂H₅)₂AlCl₃、(C₂H₅)_{1.5}Al₂C_{11.5}、(C₂H₅)₂AlC₁₂、メチルアルモキサン、LiH等特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類等を好適なものとして挙げができるが、更に特開平1-240517号公報に示される化合物を使用することもできる。

【0019】メタセシス触媒の使用量は、上記(a)成分と単量体とのモル比で「(a)成分:単量体」が、通常1:500~1:50,000となる範囲、好ましくは1:1,000~1:40,000となる範囲とされる。(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で(a)成分:(b)成分が1:1~1:50、好ましくは1:2~1:30の範囲とされる。(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で(c)成分:(a)成分が0.005:1~1.5:1、好ましくは0.05:1~7:1の範囲とされる。

【0020】<開環重合反応用溶媒>上記開環重合反応において用いられる溶媒(分子量調節剤溶液を構成する溶媒、単量体および/またはメタセシス触媒の溶媒)と

しては、例えばペントン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素；クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレン等のハログン化アルカンまたはハログン化アリール化合物：酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-s-o-ブチル、プロピオノン酸メチル、ジメトキシエタン等の飽和カルボン酸エステル類；およびジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類等を挙げることができ、これらは単独あるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量としては、「溶媒：単量体（重量比）」が、通常1:1~10:1となる量とされ、好ましくは1:1~5:1となる量とされる。

【0021】<分子量調節剤>開環重合体①および②の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節するのが特に好ましい。好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロパン、1-ブテン、1-ペントン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のα-オレフィン類およびスチレンを挙げることができる。これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される単量体1モルに対して好ましくは0.005~5.0モル、より好ましくは0.02~2.5モルとされる。

【0022】本発明で用いられる環状オレフィン系重合体の分子量はグルパークミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)は2,000~30,000、重量平均分子量(Mw)（以下、単に数平均分子量、重量平均分子量という）は5,000~100,000の範囲のものが好適である。

【0023】<水素添加触媒>以上のようにして得られた開環重合体は、水素添加触媒を用いて水素添加でき、上記水素添加重合体③を与える。水素添加反応は、通常の方法、すなわち、開環重合体①、②の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガスを0~200℃、好ましくは20~180℃で作用させることによって行われる。水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。

【0024】不均一系触媒としては、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウム等の貴金属触媒物質を、例えばカーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させた固体触媒を例として挙げることができる。また、均一系触媒としては、例えばナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等を挙げることができる。これらの触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

【0025】これらの水素添加触媒は、開環重合体：水素添加触媒の（重量比）が、1:1×10⁻⁶~1:2となる割合で使用される。このように、水素添加することにより得られる水素添加重合体③は優れた熱安定性を有するものとなり、製品としての使用時の加熱によってはその特性が劣化することはない。ここに、水素添加率は、通常50%以上、好ましく70%以上、更に好ましくは90%以上である。

【0026】<加水分解>上記①~③の如き（共）重合体を加水分解することにより、アルカリ可溶性の環状ポリオレフィン系樹脂を得ることができる。加水分解の方法には特に制限はなく、通常のアルカリおよび酸加水分解が使用できる。

【0027】反応溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；

【0028】ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオノン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオノン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオノン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオノン酸メチル、3-メトキシプロピオノン酸エチル、3

—エトキシプロピオン酸エチル、3—エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド、N—メチル—2—ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。N—メチルホルムアミド、N,N—ジメチルホルムアミド、N—メチルホルムアニド、N—メチルアセトアミド、N,N—ジメチルアセトアミド、N—メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1—オクタノール、1—ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、水等の溶媒を単独あるいは混合して用いることができる。重合体の加水分解率は、反応温度、反応時間、酸、アルカリ量を調整することで任意に変更することができる。

【0029】 [B] 架橋剤

(B) 成分の架橋剤は、下記式(1)：

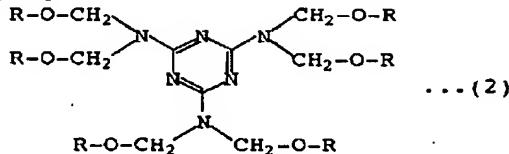


[式中、R¹は水素原子またはアルキル基である]で示される基を分子中に有する化合物である。アルキル基の炭素数は好ましくは1～6、より好ましくは1～4である。架橋剤は好ましくは上記式(1)の基を分子中に少なくとも2個有する。好ましい化合物は上記式(1)の基が窒素原子に結合する化合物、すなわちN—メチロール基および/またはN—アルコキシメチル基を含有する化合物である。一分子中に式(1)の有機基が2以上あるときは、それらの基のR¹は同一でも異なってよい。本発明の組成物において、上記式(1)で示される有機基は、酸発生剤に由来する酸の存在下、(A)成分の共重合体が有するカルボキシル基と反応し、架橋構造を形成する。

【0030】 該架橋剤として、例えば式(2)：

【0031】

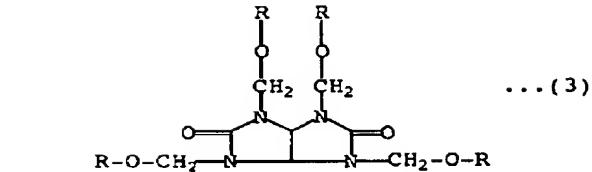
【化2】



【0032】 [式中、Rは同一または異なり、アルキル基、例えば炭素原子数1～4のアルキル基である]で示されるN,N,N',N',N'',N'''—(ヘキサアルコキシメチル)メラミンの如きアルコキシメチル化メラミン、および式(3)：

【0033】

【化3】



【0034】 [式中、Rは同一または異なり、式(2)と同じ意味である]で示されるN,N',N'',N'''—(テトラアルコキシメチル)グリコールウリルの如きアルコキシメチル化グリコールウリルが挙げられる。また、該架橋剤は、尿素—ホルムアルデヒド樹脂、チオ尿素—ホルムアルデヒド樹脂、メラミン—ホルムアルデヒド樹脂、グアナミン—ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン—ホルムアルデヒド樹脂およびグリコールウリル—ホルムアルデヒド樹脂、ならびにポリビニルフェノール類に上記式(1)で示される基を導入した化合物等でもよい。これらの中では、アルコキシメチル化メラミンおよびアルコキシメチル化グリコールウリルが好ましく、中でもアルコキシメチル化メラミンが特に好ましい。また、光架橋性、耐熱性および耐溶剤性のバランスに優れ、低誘電率の硬化物が得られる点から、アルコキシメチル化メラミン(I)とアルコキシメチル化グリコールウリル(II)とを混合して用いるのも特に好ましく、この場合、重量比[(I) / (II)]で5/95～95/5、より好ましくは10/90～90/10で混合されたものである。

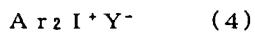
【0035】 (B) 架橋剤の使用割合は、(A)共重合体100重量部に対して、通常、3～50重量部であり、好ましくは5～50重量部、特に好ましくは10～40重量部である。架橋剤が少なすぎると、組成物から得られる硬化物の架橋密度が十分でなくなり、その結果、形成されるパターンが膨潤し、解像度が低下したり、耐溶剤性および耐耐熱性に劣るものとなる場合がある。逆に、多すぎると、放射線の未照射部分においても架橋反応が進行し、形成されるパターン性状が悪化する場合がある。

【0036】 [C] 感放射線性酸発生剤

(C) 成分の酸発生剤としては、例えばジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルfonyium塩、フェニルジアソニウム塩等のオニウム化合物、イミドスルfonyート誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、ならびにトリアジン誘導体のハログン化物等が挙げられる。

【0037】 該ジアリールヨードニウム塩は、下記式

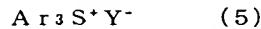
(4)：



[式中、Arはアリール基であり、Y⁻はアニオンを表す]で示される。式(4)で示されるジアリールヨードニウム塩中のカチオンとしては、例えばジフェニルヨードニウム、4—メトキシフェニル—フェニルヨードニウ

ム、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウムおよびビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム等が挙げられる。また、該アニオン(Y⁻)は、例えばナフタレン-1-スルフォネート、ナフタレン-2-スルフォネート、2-t-ブチル-ナフタレン-2-スルフォネート等のナフタレン誘導体；アントラゼン-1-スルフォネート、アントラゼン-2-スルフォネート、9-ニトロアントラゼン-1-スルフォネート、5,6-ジクロロアントラゼン-3-スルフォネート、9,10-ジクロロアントラゼン-2-スルフォネート、9,10-ジメトキシアントラゼン-2-スルフォネート、9,10-ジエトキシアントラゼン-2-スルフォネート、ベンズ(a)アントラゼン-4-スルフォネート等のアントラゼン誘導体；フェナンスレン-2-スルフォネート、ピレン-スルフォネート、トリフェニレン-2-スルフォネート、クリセン-2-スルフォネート、アントラキノン-スルフォネート等のその他の多環構造を有するアニオン；トリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロfosfate、ベンゼンスルフォネート等が挙げられる。これらの中、アントラゼン誘導体およびトリフルオロメタンスルフォネートが好ましい。

【0038】また、該トリアリールスルフォニウム塩は、下記式(5)：



[式中、ArおよびYは前記と同じ意味である]で示される。式(5)で示されるトリアリールスルフォニウム塩中のカチオン(Ar₃S⁺)としては、例えばトリフェニルスルフォニウム、メトキシフェニル-ジフェニルスルフォニウム、ビス(メトキシフェニル)-フェニルスルフォニウム、トリス(メトキシフェニル)スルフォニウム、4-メチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、2,4,6-トリメチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、4-t-ブチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、トリス(4-t-ブチルフェニル)-スルフォニウム等が挙げられる。また、アニオンの具体例は、前記ジアリールヨードニウム塩で例示したものと同様である。

【0039】前記イミドスルフォネート誘導体としては、例えばトリフルオロメチルスルフォニルオキシビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エンジカルボキシミド、スクシンイミドトリフルオロメチルスルフォネート、フタルイミドトリフルオロメチルスルフォネート等が挙げられる。

【0040】また、前記トシラート化合物としては、例えばベンジルトシラート、ニトロベンジルトシラート、ジニトロベンジルトシラート等のベンジルカチオン誘導体が挙げられる。さらに、前記ベンジル誘導体のカルボナート化合物としては、ベンジルカルボナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナート

等のベンジルカルボナート誘導体が挙げられる。そして、前記トリアジン誘導体のハロゲン化物としては、例えばトリス(2,4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ビペロニル-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0041】(C)酸発生剤の使用割合は、(A)共重合体100重量部に対して、通常、0.5~20重量部であり、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは1~10重量部である。酸発生剤が少なすぎると、放射線照射による硬化が不十分となる場合があり、その結果、形成されるパターンが溶解してしまう場合がある。逆

に、多すぎると、放射線未照射部でも架橋反応が進行し、その結果、形成されるパターンが現像できなくなる場合がある。

【0042】他の成分

さらに本発明の感放射線性樹脂組成物は、ストリエーション（塗布すじあと）の防止、現像性の向上等の目的で、界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレート等のポリオキシエチレンジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo.57、同95（共栄社油脂化学工業（株）製）等の（メタ）アクリル酸共重合体系界面活性剤が挙げられる。

【0043】上記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、2重量部以下、好ましくは1重量部以下の量で必要に応じて用いられる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、耐熱性、耐薬品性を向上する目的で潜在性酸発生剤を配合することもできる。本発明で用いられる潜在性酸発生剤は、加熱により酸を発生するカチオン重合触媒であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩が用いられる。中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

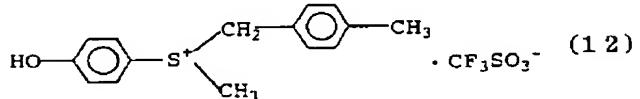
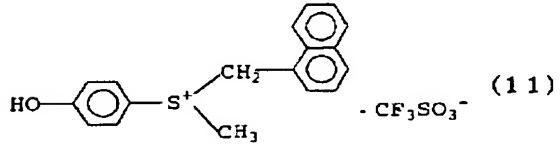
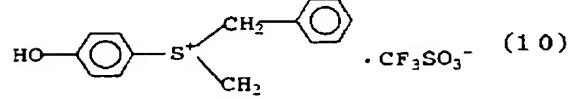
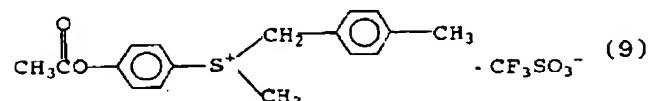
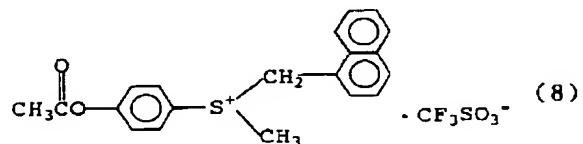
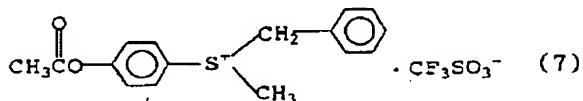
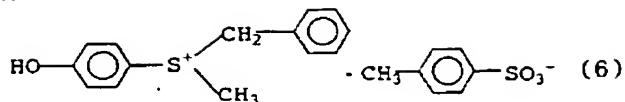
【0044】上記スルホニウム塩の具体例としては、例えば4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-（ベンジルオキシカルボニルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオ

ロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート等のアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート等のベンジルスルホニウム塩；

【0045】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート等のジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート等の置換ベンジルスルホニウム塩；下記式（6）～（12）で示されるスルホニウム塩が挙げられる。

【0046】

【化4】



【0047】上記ベンゾチアソニウム塩の具体例としては3-ベンジルベンゾチアソリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアソリウムヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアソリウムテトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアソリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアソリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアソリウムヘキサフルオロアンチモネート等のベンジルベンゾチアソリウム塩が挙げられる。

【0048】これらのうち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアソリウムヘキサフルオロアンチモネート等が好ましく用いられる。これら

30 の市販品としては、サンエイドS I - L 85、同S I - L 110、同S I - L 145、同S I - L 150、同S I - L 160（三新化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0049】これらの化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。その他、本発明の感放射線性樹脂組成物は、基板との密着性を向上させる目的で、密着助剤を含んでいてもよい。このような密着助剤としては、官能性シランカップリング剤等が挙げられる。該官能性シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。該密着助剤の使用割合は、樹脂[A]成分100重量部に対して、通常、20重量部以下、好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは1～10重量部である。さらに本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤、顔料、染料等を

40 40

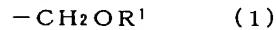
50 50

含んでいてもよい。

【0050】感放射線性樹脂組成物の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の各成分を均一に混合することによって容易に調製することができ、通常、適當な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば、重合体【A】を溶媒に溶解し、この溶液に下記式

(1) :



【式中、R¹は水素原子またはアルキル基である】で示される基を分子内に有する架橋剤【B】、および【C】感放射線性酸発生剤および必要に応じて他の成分を所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0051】該溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；

【0052】ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペントノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、ショウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の溶媒を用いることもできる。

【0053】これらの溶媒のうち、溶解性および塗膜の

形成のしやすさから、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペントノン等のケトン類およびエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類が好ましく用いられる。

【0054】本発明の感放射線性樹脂組成物は、固体分濃度が好ましくは10～40重量%となるように溶媒に溶解された溶液として被塗布物に塗布される。また、上記のように調製された感放射線性樹脂組成物溶液は、孔径が0.5 μm程度のフィルタ等を用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。このように調製された感放射線性樹脂組成物溶液は、長期間の貯蔵安定性にも優れる。

【0055】感放射線性樹脂組成物の使用法

本発明の感放射線性樹脂組成物溶液は、基板表面に塗布され、加熱により溶媒の除去を受けることによって、塗膜を形成することができる。基板表面への感放射線性樹脂組成物溶液の塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法を採用することができる。次いでこの塗膜は、加熱（プレーベーク）される。加熱することによって、溶剤が揮発し、流動性のない塗膜が得られる。加熱条件は、各成分の種類、配合割合等によつても異なるが、通常60～120°Cで10～600秒間程度である。

【0056】次に加熱された塗膜に所定パターンのマスクを介して放射線を照射した後、現像液により現像し、不要な部分を除去する。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウニデンゼン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等の環状アミン類のアルカリ類からなるアルカリ水溶液を用いることができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒、界面活性剤等を適當量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0057】現像時間は、通常30～180秒間である。また現像方法は液盛り法、ディッピング法等のいずれでもよい。現像後、流水洗浄を30～90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の水分を除去し、パターン状被膜が形成される。その後

このパターン状被膜に、高圧水銀灯等による放射線を全面照射し、パターン状被膜中に残存する1,2-キノンジアジド化合物を完全に分解させる。続いて、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オーブン中では30～90分間加熱処理することによって、パターン状架橋被膜を得ることができる。

【0058】

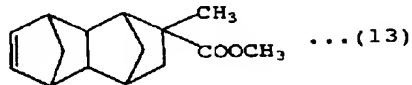
【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。実施例中「部」は「重量部」を意味する。

【0059】合成例1

単量体としての下記式(13)

【0060】

【化5】



【0061】で表される8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン250部、1-ヘキセン180部およびトルエン750部を、窒素置換した反応容器に仕込み、60℃に加熱した。これに、トリエチルアルミニウム(1.5モル/1)のトルエン溶液0.62部、tert-C₄H₉OH/CH₃OHで変性(tert-C₄H₉OH/CH₃OH/W=0.35/0.3/1; モル比)したWC16溶液(濃度0.05モル/1)3.7部を加え、80℃で3時間加熱攪拌して、開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は90%であり、重合体の重量平均分子量は17,000であった。

【0062】得られた重合体溶液4,000部をオートクレーブに入れ、これにRuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]30.48部を加え、水素ガス圧を100Kg/cm²反応温度165℃の条件で3時間加熱攪拌した。得られた反応溶液を冷却した後、水素ガスを放圧し、水素添加重合体溶液(b)を得た。こうして得られた水素添加重合体を大量のメタノール中に注いで、重合体を凝固させた。こうして得られた水素添加重合体の水

素化率は実質上100%であった。得られた水素添加重合体100部、N-メチルピロリドン100部、プロピレングリコール500部、水酸化カリウム(8.5%)84.5部を反応器に仕込み190℃で4.5時間加熱攪拌した。得られた反応溶液を大量の水、テトラヒドロフランおよび塩酸の混合溶液に注いで加水分解物を凝固させた。凝固ポリマーを水洗、乾燥して加水分解重合体(A-1)を得た。得られた加水分解重合体の加水分解率は95%であった。

【0063】合成例2

単量体として8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンと5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの混合物(80/20(モル比))を用いたこと以外は合成例1と同様にして開環重合反応、水素添加反応、加水分解を行い加水分解重合体(A-2)を得た。

合成例3

単量体として8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンとピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの混合物(80/20(モル比))を用いたこと以外は合成例1と同様にして開環重合反応、水素添加反応、加水分解を行い加水分解重合体(A-3)を得た。

【0064】合成例4

1-ヘキセンを60部とした以外は合成例1と同様にして開環重合反応、水素添加反応、加水分解を行い加水分解重合体(A-4)を得た。

合成例5

加水分解時間を1.5時間とした以外は合成例1と同様にして開環重合反応、水素添加反応、加水分解を行い加水分解重合体(A-5)を得た。合成例1から5における重合転化率、重量平均分子量、加水分解率を表1に示した。合成例1から5における水素添加重合体の水素化率は実質上100%であった。重量平均分子量は、GPC(グルバーミエイションクロマトグラフィ)(東ソー(株)製HLC-8020)を用いて測定したポリスチレン換算分子量である。

【0065】

【表1】

	重合率(%)	重合分子量	加水分解率(%)
合成例1	90	17,000	95
合成例2	89	13,000	97
合成例3	95	21,000	93
合成例4	94	41,000	95
合成例5	90	17,000	75

【0066】感放射線性樹脂組成物の調製

実施例1

【A】成分として合成例1で得られた加水分解重合体(A-1)100重量部と、溶剤としてシクロヘキサン550部と、【B】成分としてCYMEL300、20重量部と、【C】成分として2-ビペロニルービス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン5重量部と、界面活性剤としてメガファックF172(大日本インキ化学工業(株)製)0.05部を混合し溶解させた後、孔径0.45μmのミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物溶液1を調製した。塗膜の形成シリコン基板上にスピナーを用いて、組成物溶液1を塗布した後、90℃で120秒間ホットプレート上でプリベークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。

【0067】パターニング

上記で塗膜を形成したシリコン基板上に、所定のパターンを有するマスクを置き、波長365nm、光強度5mW/cm²の紫外線を空気中で50mJ/cm²のエネルギー量となるように照射した。照射後、110℃のホットプレート上で、PEB処理を2分間行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.3重量%水溶液を用いて、25℃×60秒間の現像処理を行った。その後、超純水でリソス処理を1分間行った。こうして、ネガ型のパターンを有する薄膜を形成した。

【0068】ポストベーク

このパターンが形成されたシリコン基板をホットプレート上で200℃で30分間加熱することにより、パターンのポストベークを行い、パターン状薄膜を形成したシリコン基板を得た。

誘電率の測定

室温、10KHzの条件で測定した。結果を表2に示す。

【0069】耐熱寸法安定性の評価

パターン状薄膜を形成したシリコン基板を220℃のオーブンを用いて60分間加熱した後、パターン状薄膜の膜厚変化を測定した。加熱後の膜厚が、加熱前の膜厚の95%を超える場合を○、90~95%の範囲にある場合を△、90%未満の場合を×とした。結果を表2に示す。

【0070】平坦性の評価

シリコン基板の代わりに、1.0μmの段差を有するシリコン酸化膜基板を用いたこと以外は、前記と同様にしてパターン状薄膜を形成し、接触式の膜厚測定器を用いて、パターン状薄膜の段差を測定し、段差の最大値が5%未満である場合を○とし、5%以上である場合を×とした。結果を表2に示す。

【0071】透明性の評価

20シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング7059(コーニング社製)」を用いた以外は上記と同様にしてパターン状薄膜を形成したガラス基板を得た。次いで、得られたガラス基板の透過率を分光光度計「150-20型ダブルビーム(日立製作所製)」を用いて400~800nmの波長で測定した。このとき最低透過率が90%以上の場合を○、90%未満である場合を×とした。結果を表2に示す。

【0072】耐熱変色性の評価

30パターン状薄膜を形成したガラス基板を220℃のオーブンで60分間加熱した後、このガラス基板の透過率を分光光度計「150-20型ダブルビーム」を用いて400~800nmの波長で測定し、加熱処理後における透過率の変化を求めた。変化率が5%未満の場合を○、5~10%の範囲にある場合を△、10%を超える場合を×とした。結果を表2に示す。

【0073】耐溶剤性の評価

40パターン状薄膜を形成したガラス基板を70℃中のジメチルスルフォキシド中に15分浸せきし、膜厚変化を測定し、10%以下の膜厚変化を○、10%を超える場合を△、膨潤が大きく、基板から剥がれてしまう状態を×とした。結果を表2に示す。

【0074】実施例2

実施例1において、加水分解重合体を(A-2)に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

【0075】実施例3

50実施例1において、加水分解重合体を(A-3)に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに

評価を行った結果を表2に示す。

実施例4

実施例1において、加水分解重合体を(A-4)に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

実施例5

実施例1において、加水分解重合体を(A-5)に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

【0076】実施例6

実施例1において、[B]成分をCYMEL1170に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

*びに評価を行った結果を表2に示す。

実施例7

実施例1において、[C]成分をジフェニルヨードニウム-9,10-ジメトキシアントラセンター-2-スルフォネートに代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

実施例8

実施例1において、さらにサンエイドSI-L150(三新化学工業(株)製)(3部)を加え、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

【0077】

【表2】

	誘電率	耐熱寸法安定性	平坦性	透明性	耐熱変色性	耐溶剤性
実施例1	2.71	○	○	○	○	○
実施例2	2.80	○	○	○	○	○
実施例3	2.69	○	○	○	○	○
実施例4	2.75	○	○	○	○	○
実施例5	2.74	○	○	○	○	○
実施例6	2.72	○	○	○	○	○
実施例7	2.72	○	○	○	○	○
実施例8	2.93	○	○	○	○	○

【0078】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物によれば、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸

性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成17年4月7日(2005.4.7)

【公開番号】特開平11-52574

【公開日】平成11年2月26日(1999.2.26)

【出願番号】特願平9-211096

【国際特許分類第7版】

G 03 F 7/038

C 08 K 5/00

C 08 L 65/00

G 03 F 7/004

H 01 L 21/027

【F 1】

G 03 F 7/038 601

C 08 K 5/00

C 08 L 65/00

G 03 F 7/004 501

H 01 L 21/30 502 R

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月2日(2004.6.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

[A] アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂

[B] 下記式(1) :

$-\text{CH}_2\text{OR}^1$ (1)

[式中、R¹は水素原子またはアルキル基である]

で示される基を分子内に有する架橋剤、および

[C] 感放射線性酸発生剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】

保護膜または層間絶縁膜形成用である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

以下の工程を以下に記載順で含むことを特徴とする保護膜または層間絶縁膜の形成方法。

(1) 請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、

(2) 該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、

(3) 現像工程、および

(4) 加熱工程。

【請求項4】

請求項3の方法により形成された保護膜または層間絶縁膜。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物、保護膜、層間絶縁膜およびそれらの形成法に関する。さらに詳しくは、電子部品に用いられる保護膜等を形成するための材料、または層間絶縁膜、特に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の層間絶縁膜を形成するための材料として好適な低誘電性の感放射線性樹脂組成物、保護膜、層間絶縁膜およびそれらの形成法に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、感光性、感光後のアルカリ水溶液による現像性、得られる膜の耐熱性、耐溶剤性および透明性を良好に維持しつつ、得られる膜の低誘電化を図るという困難な問題を克服して、上記の如き本発明の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記感放射線性樹脂組成物から製造される保護膜および層間絶縁膜ならびにそれらの形成法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

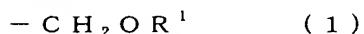
【補正の内容】

【0005】

【発明を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、[A]アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂

[B]下記式(1)：



[式中、R¹は水素原子またはアルキル基である]

で示される基を分子内に有する架橋剤、および

[C]感放射線性酸発生剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、以下の工程を以下に記載順で含むことを特徴とする保護膜または層間絶縁膜の形成方法によって達成される。

- (1)前記感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、
- (2)該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、
- (3)現像工程、および
- (4)加熱工程。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、上記形成方法により形成された保護膜または層間絶縁膜によって達成される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】感放射線性樹脂組成物、保護膜、層間絶縁膜およびこれらの膜の形成法